

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/061608 A1

(51) 国際特許分類⁷: A61K 7/00, 9/107, 47/36, 47/42, 47/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00344

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒104-8010 東京都中央区銀座7-5-5 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 忠司 (NAKAMURA, Tadashi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リ

サーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 高須恵美子 (TAKASU, Emiko) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 金田 勇 (KANEDA, Isamu) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 高野 俊彦, 外 (TAKANO, Toshihiko et al.); 〒162-0834 東京都新宿区北町32-802 高野・志波国際特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: WATER-IN-OIL EMULSION COMPOSITION AND EMULSION COSMETIC COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 油中水型乳化組成物およびこれを用いた乳化化粧品

(57) Abstract: A water-in-oil emulsion composition which comprises (a) 0.1 to 20 wt.% organic-modified clay mineral, (b) 10 to 70 wt.% oil, (c) 0.01 to 10 wt.% emulsifying agent having an HLB of 7 or lower, and (d) 0.1 to 90 wt.% micro gel with an average particle diameter of 0.1 to 1,000 μm which is obtained by dissolving a hydrophilic compound having the ability to form a gel in water or an aqueous ingredient, subsequently allowing the solution to cool and solidify to thereby form a gel, and then pulverizing the gel. The W/O emulsion composition has a satisfactory emulsified state, undergoes no change with temperature or time, has excellent stability, and gives a dry, fresh, satisfactory use feeling.

(57) 要約:

本発明は、(a) 有機変性粘土鉱物を 0.1 ~ 20 重量%、(b) 油分を 10 ~ 70 重量%、(c) HLB が 7 以下の乳化剤を 0.01 ~ 10 重量%、および (d) ゲル化能を有する親水性化合物を水または水性成分に溶解した後、放置冷却して固化させてゲルを形成し、次いで該ゲルを粉砕して得られる、平均粒径 0.1 ~ 1,000 μm のマイクロゲルを 0.1 ~ 90 重量%、とを含有する油中水型乳化組成物、およびこれを用いた乳化化粧品である。

本発明によれば、良好な乳化状態を呈し、温度や経時による変化がなく、安定性に優れ、かつ、べたつき感のない、さっぱりとした良好な使用感触を有する油中水型乳化組成物およびこれを用いた乳化化粧品が提供される。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

油中水型乳化組成物およびこれを用いた乳化化粧品

5 技術分野

本発明は油中水型乳化組成物およびこれを用いた乳化化粧品に関する。さらに詳しくは、良好な乳化状態を呈し、温度や経時による変化がなく、安定性に優れ、かつ、べたつき感のない、さっぱりとした良好な使用感触を有する油中水型乳化組成物およびこれを用いた乳化化粧品に関する。

10

背景技術

従来、油中水型（W/O型）乳化組成物は、外相（油相）に固形・半固形油分を多配合し粘度を高くすることで安定性向上を図っていたため、油っぽく、べたつく使用感となり、化粧品としての評価は低かった。

15 本発明は、このような課題を解決して、安定性に優れ、かつ、べたつき感のない、さっぱりとした良好な使用感触を有する油中水型乳化組成物およびこれを用いた乳化化粧品を提供することを目的とする。

発明の開示

20 上記課題を解決するために本発明は、（a）有機変性粘土鉱物を0.1～20重量%、（b）油分を10～70重量%、（c）HLBが7以下の乳化剤を0.01～10重量%、および（d）ゲル化能を有する親水性化合物を水または水性成分に溶解した後、放置冷却して固化させてゲルを形成し、次いで該ゲルを粉砕して得られる、平均粒径0.1～1,000 μ mのマイクロゲルを0.1～90重量%、とを含有する油中水型乳化組成物を提供する。

25

ここで、上記（d）成分において、ゲル化能を有する親水性化合物が、寒天、カラギーナン、カードラン、ゼラチン、ジェランガム、アルギン酸の中

2

から選ばれる 1 種または 2 種以上であるのが好ましい。

また (d) 成分のマイクロゲルの平均粒径は $1 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましい。

また本発明は、上記の油中水型乳化組成物を含む乳化化粧料を提供する。

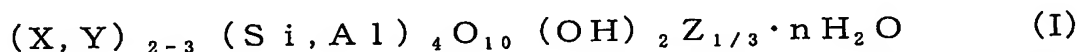
5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳述する。

(a) 成分としての有機変性粘土鉱物は、一般に化粧品等において用いられ得るものであれば特に制限されるものでなく任意に使用することができる。

本発明では、水膨潤性粘土鉱物を第 4 級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で処理したカチオン変性粘土鉱物が好適に用いられる。

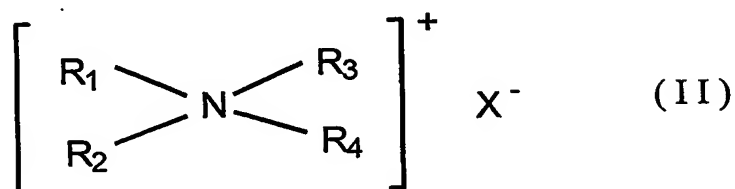
ここで上記水膨潤性粘土鉱物としては、例えばスメクタイト属に属する層状ケイ酸塩鉱物で一般に下記一般式 (I)



15 (式中、X は Al、Fe (III)、Mn (III) または Cr (III) を表し；Y は Mg、Fe (II)、Ni、Zn、Li または Mn (II) を表し；Z は K、Na、 $1/2\text{Ca}$ または $1/2\text{Mg}$ を表す)

20 で表される三層構造を有するコロイド性含水ケイ酸アルミニウム等の粘土鉱物が好ましいものとして挙げられる。具体的には、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト等の天然または合成品〔この場合、式 (I) 中の (OH) 基がフッ素で置換されたもの〕のモンモリロナイト群〔市販品では、ビーガム (バンダービルド社製)、クニピア (クニミネ工業社製)、ラポナイト (ラポルテ社製) 等がある〕、およびナトリウムシリリックマイカやナトリウムまたはリチウムテニオライトの名で知られる合成雲母〔市販品では、ダイモナイト (トピー工業社製) 等がある〕などがあり、これらを好適に用いることができる。水膨潤性粘土鉱物は 1 種または 2 種以上を用いることができる。

上記水膨潤性粘土鉱物进行处理する第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤は、下記一般式 (II)



- (式中、 R_1 は炭素原子数10～22のアルキル基またはベンジル基を表し； R_2 はメチル基または炭素原子数10～22のアルキル基を表し； R_3 と R_4 はそれぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を表し； X はハロゲン原子またはメチルサルフェート残基を表す)

- で表される化合物である。具体的には、例えばドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、セチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルエチルアンモニウムクロリド、アルキルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、セチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジエチルメチルアンモニウムクロリド、アルキルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルミリスチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルベヘニルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルステアリルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジベヘニルジヒドロキシエチルアン

4

モニウムクロリド、および上記各化合物のクロリドに代えてブロミド化合物としたもの等、さらにジパルミチルプロピルエチルアンモニウムメチルサルフェート等が挙げられる。これら第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤は1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

- 5 上記水膨潤性粘土鉱物を第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で処理してカチオン変性粘土鉱物を得る方法としては、例えば、水、アセトン、あるいは低級アルコール等の低沸点溶媒中で、上述の水膨潤性粘土鉱物と第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤を分散攪拌処理し、低沸点溶媒を除去することによって得ることができる。また、水膨潤性粘土鉱物と第4級
- 10 アンモニウム塩型カチオン界面活性剤を配合し、処方中で有機変性させることも可能であり、このようにして得たものも好適に用いることができる。なお、所望により、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と非イオン性界面活性剤とを併用してもよい。

- 第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤の使用量は、水膨潤性粘土鉱物100gに対して60～140ミリ等量(meq)であることが望ましい。
- 15 また非イオン界面活性剤を併用する場合、その使用量は、水膨潤粘土鉱物100gに対して5～100gが好ましく、さらに好ましくは15～50gである。

- 水膨潤性粘土鉱物を第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で処理したカチオン変性粘土鉱物の代表的なものとしては、ジメチルアンモニウムヘクトライト、ベンジルジメチルスチアリルアンモニウムヘクトライト、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム処理ケイ酸アルミニウムマグネシウム等
- 20 が挙げられる。市販品としては、ベントン38（ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド処理モンモリナイト；ナショナルレッド社製）等がある。

- 25 (a) 成分の配合量は、油中水型乳化化粧品全量中、0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。0.1重量%未満では十分な安定性を得るのが難しく、一方、20重量%までの配合量で十分な安定性が得られ、それ以上配合すると使用性上固くなるとともに、安定性

5

も低下するため、好ましくない。(a)成分は1種または2種以上を用いることができる。

(b)成分としての油分は、外相をなすものであり、一般に化粧品等において用いられ得るものであれば特に制限されるものでなく、例えば液体油脂、

- 5 固体油脂、ロウ類、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル油、シリコーン油など、任意に使用することができる。

液体油脂としては、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー

- 10 油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン等が例示される。

固体油脂としては、カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロウ核油、硬化油、

- 15 牛脚脂、モクロウ、硬化ヒマシ油等が例示される。

ロウ類としては、ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カポックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、

- 20 硬質ラノリン、セラックロウ、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、POEコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル等が例示される。

炭化水素油としては、流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が例示される。

25

高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン（ベヘニン）酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシ

レン酸、トール酸等が例示される。

高級アルコールとしては、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、セトステアリルアルコール等が例示される。

- 5 合成エステル油としては、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒ
- 10 ドロキシステアリル酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチ
- 15 ロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタンエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル、セトス
- 20 テアリルアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシル
- 25 デシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル等が例示される。

シリコーン油としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等の鎖状シリコーン油；ド

7

デカメチルシクロヘキサシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、テトラメチルテトラヒドロジェンポリシロキサン等の環状シリコン油等が例示される。

(b) 成分の配合量は、油中水型乳化化粧品全量中、10～70重量%が

5 好ましい。

(c) 成分としての乳化剤は、HLBが7以下のものである。HLBが7を超えるものでは親水性が高く、安定な油中水型乳化組成物を得るのが難しい。

本発明では、このHLBは下記数1

10

数1

$$HLB = 7 + 11.7 \cdot \log (MW / MO)$$

(ただし、MWは親水基部の分子量を表し、MOは親油基部の分子量を表す)

15

で表される川上式により算出される。

HLB 7以下の乳化剤としては、例えば界面活性剤のソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のグリセリン脂肪酸エステル類；POE (5) 硬化ヒマシ油、POE (7.5) 硬化ヒマシ油、POE (10) 硬化ヒマシ油等のポリオキシエチレン硬化ヒマシ油；ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤、ジメチコンポリオールなどが挙げられる。

20

(c) 成分の配合量は、本発明乳化組成物全量中0.01～10重量%が
25 好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。配合量が少なすぎると安定な乳化物が得られず、一方、配合量が多すぎるとべたつき、みずみずしくない等の使用性上の問題がある。(c) 成分は1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

なお、この（c）成分は、（b）成分である有機変性粘土鉱物に吸着された状態で本発明組成物中に含まれていてもよい。すなわち、本発明油中水型乳化組成物または乳化化粧料を製造する際、有機変性粘土鉱物を、（c）成分となり得るHLB 7以下の界面活性剤で処理して、HLB 7以下の乳化剤を有機変性粘土鉱物に吸着させた状態で（c）成分を配合することも可能である。

外相（油相）には、上記必須成分のほか、本発明の効果を損なわない範囲で任意に添加成分を配合することができる。例えば通常、化粧品、医薬部外品等に用いられる成分として他の油性成分、油溶性高分子、粉末、高分子顆粒等を配合することができる。

（d）成分としてのマイクロゲルは、平均粒径0.1～1,000 μm で、ゲル化能を有する親水性化合物を水または水性成分に溶解した後、放置冷却して固化させてゲルを形成し、次いで該ゲルを粉砕して得られる。かかる（d）成分は内相（水相）に含有される。

上記（d）成分において、ゲル化能を有する親水性化合物としては、ゲル化能を有する水溶性化合物であって、化粧料、医薬品分野で用いられ得るものであれば特に限定されるものではない。具体的には、ゼラチン、コラーゲンなどのゲル化能を有する親水性タンパク質や、寒天、カドラン、スクレログルカン、シゾフィラン、ジェランガム、アルギン酸、カラギーナン、マンナン、ペクチン、ヒアルロン酸等の親水性多糖類等が例示される。なかでも、ゼラチン、寒天、カドラン、ジェランガム、アルギン酸、カラギーナンが特に好ましく用いられる。ゲル化能を有する親水性化合物は1種または2種以上を用いることができる。

続いて、これらゲル化能を有する親水性化合物を、水または水性成分に溶解した後、ゲルを形成する。上記化合物の水または水性成分への溶解は、混合、加熱等によって行うことができる。またゲル化は、溶解後、加熱を止めてゲル化温度（固化温度）より低温となるまで放置（徐冷）するなど、常法により行うことができる。

水性成分としては、化粧品、医薬品分野において用いられ得る水性成分であれば特に限定されるものではなく、例えば、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類や、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールのほか、一般に化粧料の水相成分として配合される成分を含有することができる。具体的には、メタリン酸塩、エデト酸塩等のキレート剤や、pH調整剤、防腐剤が例示されるが、これら例示に限定されるものではない。

上記ゲルのゲル強度は、ゲル自体がその形状を維持でき、または次工程のミクロゲルを得ることができる程度のものであれば特に限定されるものではない。本発明では、例えばゼリー強度 30 g/cm^2 （日寒水式測定）程度のかかなり弱いゲル強度でもミクロゲルを得ることができる。

次いで、上記形成されたゲルをホモジナイザー、ディスパー、メカニカルスターラー等により破碎し、望みのミクロゲルを得る。ミクロゲルの平均粒径は $0.1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である。破碎の度合いは、得られるミクロゲルの平均粒径が上記本発明での範囲を逸脱しない程度において、目的に応じて調節可能であり、より滑らかな使用性が必要とされる場合には高速攪拌により十分に破碎し、細かな粒径のミクロゲルとし、一方、ミクロゲル自体の触感を必要とする場合には軽い攪拌により破碎の度合いを弱めてやや大きな目の粒径のミクロゲルとする。

このようにして得られるミクロゲルの粘度は、例えば、ゲル化能を有する親水性化合物として寒天を用いた場合、寒天濃度 $0.5 \sim 2\%$ 程度で、B型粘度計（回転数 0.6 rpm 、 25°C ）による測定で $2,000 \sim 1,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 程度のものが好ましい。ミクロゲルの粘度を上記範囲のものとするにより、なめらかさ、うるおい感（保湿性）の点において優れた使用感を得ることができる。粘度が低すぎるとなめらかさ、うるおい感（保湿性）に劣りがちになる。

(d) 成分の配合量は、本発明乳化組成物全量中 $0.1 \sim 90$ 重量%が好

ましく、より好ましくは1～80重量%である。配合量が少なすぎるとみずみずしい使用感が得られず、一方、配合量が多すぎるとべたつき感がみられる等の使用性上の問題がある。(d)成分は1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

- 5 なお、本発明の油中水型乳化組成物を、例えば乳化化粧料に用いる場合、上記必須成分の他に、本発明の目的を損なわない程度で、必要に応じて、通常化粧料に配合される他の成分を任意に配合してもよい。このような成分としては、例えば、ポリエチレングリコール、グリセリン、1, 3-ブチレングリコール、エリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マルチトール
- 10 等の保湿剤；L-アラニン、 β -アラニン、L-アルギニン塩酸塩、L-アスパラギン酸1水和物、L-アスパラギン酸ナトリウム1水和物、L-アスパラギン酸カリウム2水和物、L-アスパラギン酸、L-チトルリン、L-グルタミン酸、L-グルタミン酸塩酸塩、L-グルタミン酸ナトリウム1水和物、L-グルタミン酸カリウム1水和物、L-グルタミン、グリシン、ト
- 15 リメチルグリシン、L-ヒスチジン、L-ヒスチジン塩酸塩1水和物、L-ヒドロキシプロリン、L-イソロイシン、L-ロイシン、L-リジン、L-リジン塩酸塩、L-オルニチン塩酸塩、L-プロリン、L-フェニルアラニン、L-セリン、L-スレオニン、L-トリプトファン、L-チロシン、L-バリン、L-ドーパ、L- α アミノ酪酸等のL-アミノ酸やその塩若
- 20 しくはその水和物；エタノール等の低級アルコール；ブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール、フィチン等の酸化防止剤；安息香酸、サリチル酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル（エチルパラベン、ブチルパラベン等）、ヘキサクロロフェン等の抗菌・防腐剤；パラアミノ安息香酸（PABA）、PABAモノグリセリンエステル、N, N-ジプロポキシ
- 25 PABAエチルエステル、N, N-ジエトキシPABAエチルエステル、N, N-ジメチルPABAエチルエステル、N, N-ジメチルPABAブチルエステル等の安息香酸系紫外線吸収剤；ホモメンチル-N-アセチルアントラニレート等のアントラニル酸系紫外線吸収剤；アミルサリシレート、メンチ

- ルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、p-イソプロパノールフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤；オクチルシンナメート、エチル-4-イソプロピルシンナメート、メチル-2, 5-ジイソプロピルシンナメート、エチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、メチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシシンナメート、イソプロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメート、オクチル-p-メトキシシンナメート、2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、グリセリルモノ-2-エチルヘキサノイル-ジパラメトキシシンナメート、3, 4, 5-トリメトキシケイ皮酸3-メチル-4-[メチルビス(トリメチルシリキシ)シリル]ブチル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩、4-フェニルベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-4'-フェニルベンゾフェノン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；3-(4'-メチルベンジリデン)-d, 1-カンファ-3-ベンジリデン-d, 1-カンファ-ウロカニン酸、ウロカニン酸エチルエステル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2, 2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニルベンゾト

12

- リアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-メトキシ-4'-
t-ブチルジベンゾイルメタン、5-(3,3-ジメチル-2-ノルボルニ
リデン)-3-ペンタン-2-オン、テレフィタリリデンジカンファースル
ホン酸等の紫外線吸収剤；アシルサルコシン酸（例えばラウロイルサルコシ
5 ンナトリウム）、グルタチオン、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸等の有
機酸；ビタミンAおよびその誘導体、ビタミンB₆塩酸塩、ビタミンB₆トリ
パルミテート、ビタミンB₆ジオクタノエート、ビタミンB₂およびその誘導
体、ビタミンB₁₂、ビタミンB₁₅およびその誘導体等のビタミンB類、アス
コルビン酸、アスコルビン酸硫酸エステル（塩）、アスコルビン酸リン酸エ
10 ステル（塩）、アスコルビン酸ジパルミテート等のビタミンC類、 α -トコ
フェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、ビタミンEアセテ
ート等のビタミンE類、ビタミンD類、ビタミンH、パントテン酸、パンテ
チン等のビタミン類；ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジル、 γ -オリザ
ノール、アラントイン、グリチルリチン酸（塩）、グリチルレチン酸および
15 その誘導体、ヒノキチオール、ビスアボロール、ユーカルプトン、チモール、
イノシトール、サイコサポニン、ニンジンサポニン、ヘチマサポニン、ムク
ロジサポニン等のサポニン類、パントテニルエチルエーテル、エチニルエス
トラジオール、トラネキサム酸、アルブチン、セファランチン、プラセンタ
エキス等の各種薬剤；ギシギシ、クララ、コウホネ、オレンジ、セージ、ノ
20 コギリソウ、ゼニアオイ、センブリ、タイム、トウキ、トウヒ、パーチ、ス
ギナ、ヘチマ、マロニエ、ユキノシタ、アルニカ、ユリ、ヨモギ、シャクヤ
ク、アロエ、クチナシ、サワラ等の植物の抽出物；色素；モノラウリン酸ソ
ルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、ト
リオレイン酸ソルビタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、
25 モノステアリン酸ポリオキシセチレンソルビタン、ポリエチレングリコールモ
ノオレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリグリコールジエー
テル、ラウロイルジエタノールアマイド、脂肪酸イソプロパノールアマイド、
マルチトールヒドロキシ脂肪酸エーテル、アルキル化多糖、アルキルグルコ

13

シド、シュガーエステル等の非イオン性活性剤；ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、ラウリルアミンオキサイド等のカチオン性界面活性剤；パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミンエーテル、ロート油、リニアドデシルベンゼン硫酸、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油マレイン酸、アシルメチルタウリン等のアニオン性界面活性剤；両性界面活性剤；香料；顔料；精製水等が挙げられる。

5 なお、本発明の油中水型乳化化粧品としては、例えばメーキャップ化粧品、毛髪化粧品、スキンケア化粧品、サンケア化粧品等が挙げられるが、これら
10 例示に限定されるものでない。

実施例

本発明について以下に実施例を挙げて詳述するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、配合量は重量％である。

15 実施例に先立ち、各実施例、比較例で用いた試験方法、評価基準について説明する。

<使用性官能試験>

20 男女各30名（計60名）のパネルに、各実施例、比較例で得た各試料を実際に使用してもらい、なめらかさ、みずみずしさ、べたつき感につき、それぞれ下記の評価基準に基づいて評価した。

[肌のなめらかさの評価基準]

- ◎： 肌のなめらかさを感じたパネルが30名以上
- ： 肌のなめらかさを感じたパネルが10～29名
- 25 △： 肌のなめらかさを感じたパネルが5～9名
- ×： 肌のなめらかさを感じたパネルが4名以下

[肌のみずみずしさの評価基準]

- ◎： 肌のみずみずしさを感じたパネルが30名以上

14

- ： 肌のみずみずしさを感じたパネルが10～29名
- △： 肌のみずみずしさを感じたパネルが5～9名
- ×： 肌のみずみずしさを感じたパネルが4名以下

[肌のべたつき感の評価基準]

- 5 ◎： 肌のべたつきのなさを感じたパネルが30名以上
- ： 肌のべたつきがなさを感じたパネルが10～29名
- △： 肌のべたつきがなさを感じたパネルが5～9名
- ×： 肌のべたつきがなさを感じた人が4名以下

10 <乳化性>

実施例、比較例で得た各試料の乳化性を下記評価基準により評価した。

- ： 油中水型（W/O型）への乳化が均一に行われた
- △： 油中水型（W/O型）への乳化に一部水浮きや油浮きが認められ

た（乳化不良）

- 15 ×： 油中水型（W/O型）への乳化ができなかった

<安定性>

実施例、比較例で得た各試料を、それぞれ0℃、室温（25℃）、37℃、50℃の温度条件下で30日間保存したときの安定性を、下記評価基準によ

20 り評価した。

- ： 分離が全く認められなかった
- △： 分離が認められた
- ×： 著しい分離が認められた

25 （水相パーツの調製）

水相パーツ1～3： 下記表1に示す水相パーツ1～3の各成分を混合し、次いで90℃に加熱、溶解した後、放置冷却（徐冷）し、ゲルを形成した。このゲルをホモジナイザーを用いて粉碎し、ミクロゲル（平均粒子径100

μm)を得た。

水相パーツ 4、5 : 下記表 1 に示す水相パーツ 4、5 の各成分を混合した後、常温でそのまま 12 時間放置して水相パーツを調製した。なお、水相パーツ 4 で用いたカルボキシビニルポリマー、水相パーツ 5 で用いたキサンタンガムは、いずれもゲル化能をもたない増粘性化合物である。

表 1

| | 水相 パーツ 1 | 水相 パーツ 2 | 水相 パーツ 3 | 水相 パーツ 4 | 水相 パーツ 5 |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|-------------|
| 寒天 | 2.0 | 0.5 | 0.05 | — | — |
| カルボキシビニルポリマー | — | — | — | 0.6 | — |
| キサンタンガム | — | — | — | — | 1.0 |
| グリセリン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ジブロピレングリコール | 5.0 | 5.0 | 5.0 | — | — |
| ジブチレングリコール | — | — | — | 5.0 | 5.0 |
| メチルパラベン | 適量 | 適量 | 適量 | 適量 | 適量 |
| TEA | — | — | — | 適量 | 適量 |
| イオン交換水 | 残余 | 残余 | 残余 | 残余 | 残余 |
| 水相パーツの調製方法 | 粉碎 (マイクロ ゲル) | 粉碎 (マイクロ ゲル) | 粉碎 (マイクロ ゲル) | 混合放置 | 混合放置 |
| 粘度 (mPa·s/25℃) | 80,000 | 2,500 | 500 | 80,000 | 2,000 |

(実施例 1～4)

- 10 下記表 2 に示すように、(2)～(5)を混合した油相パーツに(1)を加えて均一に分散を行ったものに、(6)あるいは(7)の水相パーツを徐添加し、ディスパーミキサーにて均一に乳化分散を行い、油中水型乳化組成物を得た。なお、表 2 中、「有機変性粘土鉱物(*)」は「ベントン 38」(ナショナル・レッド社製)を用いた。

16

実施例 1～4 で得た試料を、上述の試験方法、評価基準に基づき、使用性（なめらかさ、うるおい感、べたつき感）、乳化性、安定性について評価した。結果を表 2 に示す。

5 表 2

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| (1) 有機変性粘土鉱物 (*) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| (2) ジメチコンポリオール | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| (3) デカメチルシクロペンタシロキサン | 20.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 |
| (4) ジメチルポリシロキサン (粘度 6mPa·s/25℃) | 5.0 | — | 5.0 | 5.0 |
| (5) オクタン酸セチル | 5.0 | — | 5.0 | 5.0 |
| (6) 水相パーツ 1 | 65.0 | 85.0 | — | — |
| (7) 水相パーツ 2 | — | — | 65.0 | 85.0 |
| 使用感 | | | | |
| なめらかさ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| うるおい感 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| べたつき感 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 乳化性 | | | | |
| 製造直後 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 安定性 (30日間保存) | | | | |
| 0℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 室温 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 37℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 50℃ | ○ | ○ | ○ | ○ |

(比較例 1～4、実施例 5)

下記表 3 に示すように、(2)～(5) を混合した油相パーツに (1) を加えて均一に分散を行ったものに、(6)～(10) のいずれかの水相パー

17

ツを徐添加し、ディスパーミキサーにて均一に乳化分散を行い、油中水型乳化組成物を得た。なお、表3中、「有機変性粘土鉱物^(*)」は「ベントン38」（ナショナル・レッド社製）を用いた。

- 比較例1～4、実施例5で得た試料を、上述の試験方法、評価基準に基づき、使用性（なめらかさ、うるおい感、べたつき感）、乳化性、安定性について評価した。結果を表3に示す。
- 5

表 3

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 実施例 5 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| (1) 有機変性粘土鉱物 (*) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| (2) ジメチコンコポリオール | 1.0 | 1.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| (3) デカメチルシクロペンタシロキサン | 5.0 | 5.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| (4) ジメチルポリシロキサン (粘度6mPa・s/25°C) | — | — | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (5) オクタン酸セチル | — | — | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (6) 水相パーツ 1 | 92.0 | — | — | — | — |
| (7) 水相パーツ 2 | — | 92.0 | — | — | — |
| (8) 水相パーツ 3 | — | — | 65.0 | — | — |
| (9) 水相パーツ 4 | — | — | — | 65.0 | — |
| (10) 水相パーツ 5 | — | — | — | — | 65.0 |
| 使用感 | | | | | |
| なめらかさ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| うるおい感 | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| べたつき感 | △ | △ | ○ | × | × |
| 乳化性 | | | | | |
| 製造直後 | △ | △ | ○ | △ | ○ |
| 安定性 (30日間保存) | | | | | |
| 0°C | △ | △ | ○ | △ | △ |
| 室温 | △ | △ | ○ | △ | △ |
| 37°C | △ | × | ○ | × | △ |
| 50°C | × | × | ○ | × | △ |

(実施例 6 : 保湿クリーム)

(配 合 成 分)

(重量%)

19

| | | |
|----|--|-------|
| | (1) 有機変性粘土鉱物 (「ベントン38」; ナショナル・レット® 社製) | 2. 0 |
| | (2) ジグリセリンジイソステアリン酸 | 1. 0 |
| | (3) デカメチルシクロペンタシロキサン | 10. 0 |
| | (4) ワセリン | 5. 0 |
| 5 | (5) スクワラン | 15. 0 |
| | (6) 寒天 | 1. 0 |
| | (7) ジプロピレングリコール | 5. 0 |
| | (8) メチルパラベン | 0. 2 |
| | (9) アルギニン | 0. 1 |
| 10 | (10) アスコルビン酸リン酸マグネシウム | 2. 0 |
| | (11) ビタミンA | 0. 1 |
| | (12) 香料 | 適 量 |
| | (13) イオン交換水 | 残 余 |

(製法)

- 15 (4)、(5)、(11)、(12) を混合し、50℃に加温溶解した後、
 (1) を加えて均一に分散を行った (油相パーツ)。一方、これとは別に、
 (13) に (6) ~ (10) を加えて90℃に加温溶解し、冷却固化後、デ
 ィスパーミキサーにて粉碎して平均粒径100 μ mのマイクロゲルとした (水
 相パーツ)。この水相パーツ (マイクロゲル) を前記油相パーツ中へ徐添しな
 20 がらディスパーミキサーで分散して、保湿クリームを得た。

(実施例7: サンスクリーン)

(配 合 成 分)

(重量%)

| | | |
|----|--|-------|
| | (1) 有機変性粘土鉱物 (「ベントン38」; ナショナル・レット® 社製) | 2. 0 |
| 25 | (2) ジメチコンコポリオール | 2. 0 |
| | (3) デカメチルペンタシロキサン | 10. 0 |
| | (4) トリメチルシロキシケイ酸 | 5. 0 |
| | (5) 疎水化酸化チタン | 5. 0 |

20

| | | |
|----|-----------------------|------|
| | (6) オクチル-p-メトキシシンナメート | 10.0 |
| | (7) 寒天 | 1.5 |
| | (8) L-アルギニン塩酸塩 | 1.0 |
| | (9) 1,3-ブチレングリコール | 5.0 |
| 5 | (10) メチルパラベン | 0.2 |
| | (11) 月見草油 | 0.3 |
| | (12) 球状ポリエチレン | 1.0 |
| | (13) アスコルビン酸グリコシド | 2.0 |
| | (14) 酢酸トコフェロール | 0.3 |
| 10 | (15) ビタミンAアセテート | 0.1 |
| | (16) 香料 | 適量 |
| | (17) イオン交換水 | 残余 |

(製法)

- 15 (1) ~ (6)、(11)、(12)、(14) ~ (16) を均一分散し油相パーツを調製した。一方、これとは別に、(17) に (7) ~ (10)、(13) を加えて混合し、90℃に加温溶解し、冷却固化後、ディスパーミキサーにて粉碎して平均粒径60 μ m のマイクロゲルとした (水相パーツ)。この水相パーツ (マイクロゲル) を前記油相パーツ中へ徐添しながらディスパーミキサーで分散して、サンスクリーンを得た。

20

産業上の利用可能性

- 以上詳述したように本発明によれば、良好な乳化状態を呈し、温度や経時による変化がなく、安定性に優れ、かつ、べたつき感のない、さっぱりとした良好な使用感触を有する油中水型乳化組成物およびこれを用いた乳化化粧料を提供することができる。
- 25

21

請求の範囲

1. (a) 有機変性粘土鉱物を 0.1～20 重量%、(b) 油分を 10～70 重量%、(c) HLB が 7 以下の乳化剤を 0.01～10 重量%、および (d) ゲル化能を有する親水性化合物を水または水性成分に溶解した後、
5 放置冷却して固化させてゲルを形成し、次いで該ゲルを粉碎して得られる、平均粒径 0.1～1,000 μm のマイクロゲルを 0.1～90 重量%、とを含有する油中水型乳化組成物。
2. (d) 成分のマイクロゲルの平均粒径が 1～300 μm である、請求の
10 範囲第 1 項記載の油中水型乳化組成物。
3. (d) 成分において、ゲル化能を有する親水性化合物が、寒天、カラギーナン、カードラン、ゼラチン、ジェランガム、アルギン酸の中から選ばれる 1 種または 2 種以上である、請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の油中水型乳化組成物。
- 15 4. 請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれか 1 項に記載の油中水型乳化組成物を含む乳化化粧品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61K7/00, 9/107, 47/36, 47/42, 47/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61K7/00-7/50, 9/00-9/72, 47/00-47/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 2000-219609, A (Shiseido Co., Ltd.), 08 August, 2000 (08.08.00), Full description; particularly, claims; column 10, line 33 to column 11, line 22 (Family: none) | 1-4 |
| Y | JP, 11-5712, A (Shiseido Co., Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99), Full description; particularly, claims; column 2, lines 41 to 46; column 8, line 50 to column 9, line 2 (Family: none) | 1-4 |
| Y | JP, 10-226622, A (Shiseido Co., Ltd.), 25 August, 1998 (25.08.98), Full description; particularly, claims; column 8, lines 27 to 29 (Family: none) | 1-4 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 11 March, 2002 (11.03.02)

Date of mailing of the international search report
 26 March, 2002 (26.03.02)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2/00344

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | EP, 1158021, A1 (Shiseido Co., Ltd.), 28 November, 2001 (28.11.01), Full description; particularly, claims; Table 1-1 & WO 01/51558 A1 & JP 2001-342451 A & JP 2001-342125 A | 1-4 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K 7/00, 9/107, 47/36, 47/42, 47/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K 7/00-7/50, 9/00-9/72, 47/00-47/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), WPI(DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP 2000-219609 A (株式会社資生堂), 2000.08.08, 明細書全体、特に、特許請求の範囲, 第10欄, 第33行-第11欄, 第22行の記載 (ファミリーなし) | 1-4 |
| Y | JP 11-5712 A (株式会社資生堂), 1999.01.12, 明細書全体、特に、特許請求の範囲, 第2欄, 第41-46行, 第8欄, 第50行-第9欄, 第2行の記載 (ファミリーなし) | 1-4 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.03.02

国際調査報告の発送日

26.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高原 慎太郎



4C

9053

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 10-226622 A (株式会社資生堂), 1998.08.25, 明細書全体、特に, 特許請求の範囲, 第8欄, 第27-29行の記載 (ファミリーなし) | 1-4 |
| Y | EP 1158021 A1 (Shiseido Co. Ltd.), 2001.11.28, 明細書全体、特に, 特許請求の範囲, 表1-1の記載 & WO 01/51558 A1 & JP 2001-342451 A & JP 2001-342125 A | 1-4 |